

High soil release oil- and water-repellent copolymer

Patent number: DE2358647
Publication date: 1974-05-30
Inventor: KIRIMOTO KAZUSUKE (JP); HAYASHI TAKAO (JP)
Applicant: ASAHI GLASS CO LTD
Classification:
- international: **C08F220/22; D06M15/277; C08F220/00; D06M15/21;**
(IPC1-7): C08F15/02
- european: C08F220/22; D06M15/277
Application number: DE19732358647 19731124
Priority number(s): JP19720117109 19721124

Also published as:

US3920614 (A1)
JP49075472 (A)
GB1431974 (A)
FR2255321 (A1)

Report a data error here

Abstract not available for DE2358647

Abstract of corresponding document: **US3920614**

An oil-water-repellent copolymer having high soil release properties is prepared by copolymerizing at least 25 weight percent of a polymerizable fluoroalkyl monomer and 5 - 50 weight percent of a polymerizable acrylate or methacrylate having the formula: $\text{CH}_2 = \text{CR}_1\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{R}_2$ wherein R1 and R2 may be hydrogen or a methyl group and n is an integer from 3 - 50, and if desirable, 0 - 50 weight percent of a comonomer, and/or a acrylonitrile or methacrylonitrile.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

51

Int. Cl.:

C 08 f, 15/02

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



52

Deutsche Kl.:

39 b4, 15/02

10

11

Offenlegungsschrift 2 358 647

21

Aktenzeichen: P 23 58 647.2

22

Anmeldetag: 24. November 1973

43

Offenlegungstag: 30. Mai 1974

Ausstellungspriorität: —

30

Unionspriorität

32

Datum: 24. November 1972

33

Land: Japan

31

Aktenzeichen: 117109-72

54

Bezeichnung: Schmutz-, Öl- und wasserabweisendes Copolymeres sowie Mittel mit einem Gehalt desselben

61

Zusatz zu: —

62

Ausscheidung aus: —

71

Anmelder: Asahi Glass Co. Ltd., Tokio

Vertreter gem. § 16 PatG: Wächtershäuser, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 8000 München

72

Als Erfinder benannt: Kirimoto, Kazusuke; Hayashi, Takao; Yokohama, Kanagawa (Japan)

DT 2358647

2358647

A-112

1A-582

24. November 1973

ASAHI GLASS COMPANY LTD., T o k y o , Japan

Priorität: 24. November 1972, Japan, 117 109/1972

Schmutz-, öl- und wasserabweisendes Copolymeres sowie Mittel mit einem Gehalt desselben

Die Erfindung betrifft ein schmutz-, öl- und wasserabweisendes Copolymeres sowie ein Mittel mit einem Gehalt an dem Copolymeren.

Es sind bereits öl- und wasserabweisende Mittel bekannt, welche ein Polymeres aus einem Fluoralkylmonomeren enthalten, wie z.B. aus einem Acrylsäureester oder einem Methacrylsäureester mit einer Perfluoralkylgruppe oder ein Copolymeres, hergestellt aus einem polymerisierbaren Fluoralkylmonomeren und einem polymerisierbaren weiteren Monomeren, wie einem Acrylsäureester, Maleinsäureanhydrid, Chloropren, Butadien oder Methylvinylketon.

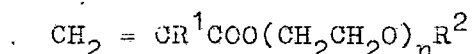
Diese herkömmlichen öl- und wasserabweisenden Mittel führen bei Behandlung von Textilmaterial oder dgl. mit diesem Mittel zu einer ausgezeichneten ölabweisenden Wirkung gegenüber tierischen und pflanzlichen Ölen und Mineralölen mit geringer Viskosität. Diese bekannten öl- und wasserabweisenden Mittel haben jedoch den Nachteil, daß die schmutzabweisende Wirkung recht gering ist und daß auch die ölabweisenden Eigenschaften bei Schweröl mit hoher Viskosität gering sind. Ein Öl mit hoher Viskosität haftet z. B. leicht an einem mit dem herkömmlichen Mittel behandelten Textilmaterial an und ist danach durch Waschen nur sehr schwer zu entfernen. Die unge-

409822/1082

nügende ölabweisende Wirkung gegenüber schmutzigem Öl führt zu einem Anhaften des Maschinenöls und von Schmutz, welche durch Waschen nur schwer entfernt werden können (z.B. bei Arbeitskleidung).

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Copolymeres zu schaffen, welches gute öl- und wasserabweisende Eigenschaften hat und insbesondere eine hohe schmutzabweisende Wirkung, sowie ein Mittel mit einem Gehalt an diesem Copolymeren.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Copolymeres gelöst, welches durch Copolymerisation von mindestens 25 Gewichtsprozent eines Fluoralkylmonomeren, 5 - 50 Gewichtsprozent eines polymerisierbaren Acrylats oder Methacrylats der Formel



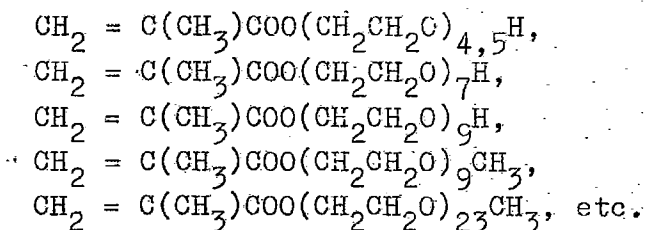
wobei R^1 und R^2 Wasserstoffatome oder Methylgruppen bedeuten und n eine Zahl von 3 - 50 bedeutet, herstellbar ist.

Es ist ferner bevorzugt, das polymerisierbare Fluoralkylmonomere und das polymerisierbare Acrylat oder Methacrylat mit Acrylnitril oder Methacrylnitril zu copolymerisieren, wobei ein Copolymeres mit ausgezeichneten schmutzabweisenden Eigenschaften erhalten wird.

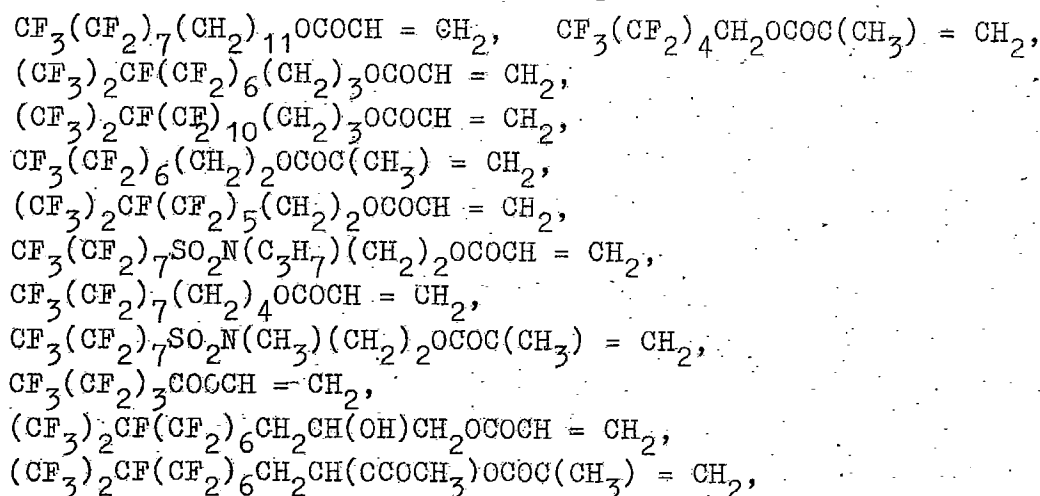
Ein mit den erfindungsgemäßen Mitteln behandelter Stoff zeigt ausgezeichnete schmutz-, öl- und wasserabweisende Eigenschaften, insbesondere auch gegenüber hochviskosem Öl und Schmutz, welche durch Waschen leicht entfernt werden können.

Wenn die durchschnittliche Zahl n in der Formel außerhalb des Bereichs von 3 - 50 liegt so ist die schmutzabweisende Wirkung ungenügend und die öl- und wasserabweisende Wirkung ist herabgesetzt. Auch andere Eigenschaften sind in diesem Fall verschlechtert. Die besten Ergebnisse werden mit $n =$

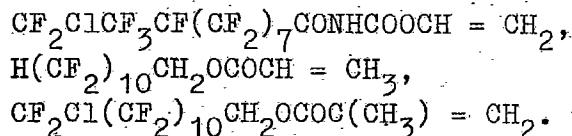
4 - 25 erzielt. R^2 kann ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe sein. Gewöhnlich ist jedoch eine Methylgruppe bevorzugt. Im folgenden seien einige typische Acrylate und Methacrylate dieser Art aufgezählt:



Die polymerisierbaren Fluoralkylmonomeren können endständige Polyfluoralkylgruppen mit 3 - 15 Kohlenstoffatomen aufweisen. Insbesondere kommen ungesättigte Ester in Frage, wie Acrylate und Methacrylate mit endständigen Perfluoralkylgruppen mit 3 - 15 Kohlenstoffatomen. Derartige Monomere umfassen z. B.

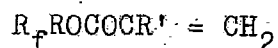


und ferner eignen sich die folgenden Fluoralkylmonomeren:



Monomere mit Perfluoralkylgruppen sind bevorzugt, obgleich auch andere polymerisierbare Fluoralkylmonomere sich gut eignen.

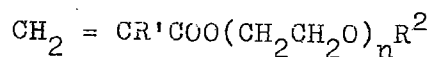
Hinsichtlich der Zugänglichkeit und der Wirtschaftlichkeit sind Perfluoralkylacrylate und -methacrylate der Formel



bevorzugt, wobei R_F eine geradkettige oder verzweigt-kettige Perfluoralkylgruppe mit 3 - 15 Kohlenstoffatomen bedeutet und wobei R eine geradkettige oder verzweigt-kettige Alkylengruppe mit 1 - 10 Kohlenstoffatomen bedeutet und wobei R' ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeutet. Es ist insbesondere bevorzugt, ein Perfluoralkylacrylat oder -methacrylat einzusetzen, bei dem R_F für eine Perfluoralkylgruppe mit 6 - 12 Kohlenstoffatomen steht und bei dem R für eine Alkylengruppe mit 2 - 4 Kohlenstoffatomen steht.

Bei Verwendung von Acrylnitril oder Methacrylnitril wird die schmutzabweisende Wirkung noch verstärkt. Der Grund hierfür ist nicht geklärt, es wird jedoch angenommen, daß die ölabweisenden Eigenschaften des Copolymeren verbessert werden, wenn die Acrylnitrileinheiten in der Polymerkette vorliegen und daß die Quellung des Copolymeren durch Schmutzeinwirkung oder Einwirkung von viskosen Ölen verhindert werden wird. Dies bedeutet wiederum, daß der anhaftende Schmutz und daß das viskose Öl nur schwer in das Copolymere eindringen können, so daß die äußerlich anhaftenden Schmutzteilchen oder Ölteilchen leicht wieder abgelöst werden können.

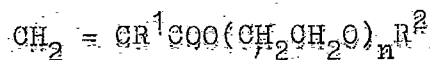
Bei den erfindungsgemäßen Copolymeren beträgt die Menge an copolymerisiertem Acrylat oder Methacrylat der Formel



gewöhnlich 5 - 50 % und insbesondere 10 - 25 Gew.-% bezogen auf das Copolymere. Die Menge an polymerisierbarem Fluoralkylmonomerem beträgt gewöhnlich mindestens 25 und vorzugsweise mindestens 40 und insbesondere 50 - 80 Gew.-% bezogen auf das Copolymere.

Wenn Acrylnitril oder Methacrylnitril ebenfalls copolymerisiert werden, so werden diese gewöhnlich in Mengen von 5 - 35 und insbesondere von 10 - 20 Gew.-% bezogen auf das Copolymere eingesetzt.

Wenn die Menge an Acrylat oder Methacrylat der Formel



zu gering ist, so ist die schmutzabweisende Wirkung des erhaltenen Copolymeren nur gering und wenn andererseits die Menge zu groß ist so ist die öl- und wasserabweisende Wirkung des erhaltenen Copolymeren zu gering. Ein ähnliches Phänomen wird bei einer Änderung des Anteils an Acrylnitril oder Methacrylnitril beobachtet. Das Fluoralkylmonomere, das spezifische Acrylat oder Methacrylat und das Acrylnitril oder Methacrylnitril können mit anderen geeigneten Monomeren ohne Fluoralkylgruppen (0 - 50 %, bezogen auf das Copolymer) copolymerisiert werden. Geeignete zusätzliche Monomere sind Äthylen, Vinylacetat, Vinylfluorid, Vinylidenhalogenid, Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäure, Alkylacrylat, Methacrylsäure, Alkylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Diaacetacrylamid, Methyloldiaacetacrylamid, N-Methylolacrylamid, Vinylalkyläther, Halogenvinylalkyläther, Vinylalkylketone, Butadien, Isopren, Chloropren, Glycidylacrylat, Maleinsäureanhydrid und Mischungen derselben. Wenn die Monomeren ohne Fluoralkylgruppen copolymerisiert werden, so können weitere Eigenschaften des erhaltenen Copolymeren verbessert werden, wie z. B. die Beständigkeit gegen chemische Reinigung und gegen Waschen, die Löslichkeit, die Härte, der Griff oder dgl., und zwar zusätzlich zur günstigen öl-, wasser- und schmutzabweisenden Wirkung.

Die erfindungsgemäßen Copolymeren können nach verschiedenen Polymerisationsverfahren hergestellt werden. Es eignen sich Substanzblockpolymerisation, Lösungspolymerisation, Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Bestrahlungspolymerisation und Photopolymerisation. Zum Beispiel kann eine Mischung der Monomeren in Gegenwart eines oberflächenaktiven Mittels in Wasser emulgiert werden und unter Rühren copolymerisiert werden. Geeignete Polymerisationsstarter sind z. B. Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, t-Butylperbenzoat, 1-Hydroxy-cyclohexylhydroperoxid, 3-Carboxypropionylperoxid, Acetylperoxid,

Azobisisobutylamidin-dihydrochlorid, Azobisisobutyronitril, Natriumperoxid, Kaliumpersulfat und Ammoniumpersulfat. Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen, wie γ -Strahlen kann ebenfalls zum Starten der Polymerisation dienen. Als oberflächenaktive Mittel eignen sich verschiedene anionische, kationische und nicht-ionische Emulgatoren. Geeignete anionische Emulgatoren sind Natrium-alkenylsulfatacetat mit einer Alkenylgruppe mit 16- 18 Kohlenstoffatomen, Natriumoleat, Natriumoleatmethylsulfat, Ammonium- ω -H-polyfluoralkanoat mit 8 - 10 Kohlenstoffatomen, Ammoniumfluoralkanoat, Natriumalkylsulfat mit einer Alkylgruppe mit 10 - 18 Kohlenstoffatomen, Natriumalkylbenzolsulfonat und Natriumalkylnaphthalinsulfonat mit einer Alkylgruppe von 12 - 18 Kohlenstoffatomen. Geeignete kationische Emulgatoren sind Dodecylmethylbenzyltrimethylammoniumchlorid, Benzyl-dodecyltrimethylammoniumchlorid, N-[2-(diäthylamino)äthyl]-oleylamidhydrochlorid, Dodecyltrimethylammoniumacetat, Trimethyl-tetradecylammoniumchlorid, Hexadecyltrimethylammoniumchlorid und Trimethyloctadecylammoniumchlorid. Geeignete nicht-ionische Emulgatoren sind Polyoxyäthylenhexylphenol, Isooctylphenol, Nonylphenol und höhere Fettalkoholäther mit 12 - 18 Kohlenstoffatomen, sowie höhere Polyoxyäthylen-Fettsäureester mit einem Fettsäureanteil von 12 - 18 Kohlenstoffatomen sowie Polyoxyäthylenalkanthiole mit einer Alkan-Gruppe von 12 - 16 Kohlenstoffatomen, Polyoxyäthylenalkylamine mit einer Alkylgruppe von 12 - 18 Kohlenstoffatomen und Polyoxyäthylensorbit-anhydrid-alkanoat.

Die Monomeren können in einem geeigneten organische Lösungsmittel aufgelöst werden, worauf die Lösungspolymerisation in Gegenwart eines Polymerisationsstarters wie z. B. eines in dem Lösungsmittel löslichen Peroxids, einer Azoverbindung oder unter Bestrahlung mit ionisierenden Strahlen durchgeführt wird. Als organische Lösungsmittel für die Lösungspolymerisation kommen Trichlortrifluoräthan, Aceton und dgl. in Frage.

Die erfindungsgemäßen öl- und wasserabweisenden Mittel (Aerosol, Lösung in organischem Lösungsmittel oder Latex)

können direkt durch Lösungspolymerisation oder Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Ferner können diese Mittel in Form von Emulsionen, Lösungen oder Aerosolen in herkömmlicherweise hergestellt werden. Zum Beispiel kann eine wässrige Emulsion direkt durch Emulsionspolymerisation hergestellt werden und ein Mittel in Form einer Lösung kann direkt durch Lösungspolymerisation hergestellt werden. Das Mittel in Lösungsform kann ferner auch durch Auflösen eines durch Substanzblockpolymerisation oder durch Emulsionspolymerisation hergestellten Copolymeren in einem geeigneten organischen Lösungsmittel wie Aceton, Methyläthylketon, Diäthyläther, Methylchloroform, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Chlorfluorkohlenwasserstoff, wie Tetrachlordifluoräthan, Trichlortrifluoräthan oder Mischungen derselben hergestellt werden. Aerosolmittel können hergestellt werden, indem man die Lösung mit einem Treibmittel, wie Dichlordifluormethan, Monofluortrichlormethan, Dichlortetrafluoräthan oder dergleichen in einen Behälter gibt.

Die erfindungsgemäßen öl- und wasserabweisenden Mittel können in verschiedenster Weise angewandt werden, je nach der Art des zu behandelnden Gegenstandes und je nach der Art des Mittels. Wenn es sich bei dem Mittel um eine wässrige Emulsion oder um eine Lösung handelt, so wird die Oberfläche des zu behandelnden Gegenstandes in derherkömmlicher Weise mit dem Mittel beschichtet, z. B. durch Eintauchen oder dgl. und danach getrocknet. Falls erforderlich können Vernetzungsmittel zur Vernetzung des Copolymeren zugesetzt werden. Falls das Mittel in Aerosolform angewandt wird, so wird es auch auf den zu behandelnden Gegenstand aufgesprüht und danach getrocknet. Man kann die erfindungsgemäßen Mittel zusammen mit herkömmlichen wasserabweisenden Mitteln oder ölabweisenden Mitteln einsetzen und ferner auch zusammen mit Insektiziden, Flammschutzmitteln, Antistatika, Farbstofffixiermittel, Schrumpffestmachungsmitteln oder dgl.

Die erfindungsgemäßen öl- und wasserabweisenden Mittel eignen sich ohne Einschränkung für alle möglichen Gegenstände, und insbesondere für Faserprodukte, wie Textilien, Glas, Papier, Holz, Leder, Wolle, Asbest, Tonprodukte, Zement, Metall, Metalloxyde, Keramik, Kunststoff, beschichtete Oberflächen, Gips oder dgl. Die Textilmaterialien können aus Naturfasern, wie Baumwolle, Hanf, Wolle, Seide oder aus synthetischen Fasern, wie Polyamiden, Polyestern, Polyvinylalkoholen, Polyacrylnitrilen, Polyvinylchloriden oder Polypropylenen oder aus halbsynthetischen Fasern, wie Rayon, Acetat und Glasfasern oder Mischungen derselben bestehen.

Im folgenden wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Die wasserabweisende Wirkung wird gemäß ASTM D583-63 (Sprüh-Methode) gemessen. Dabei werden die Ergebnisse anhand einer Werte-Skala gemäß Tabelle I angegeben.

Die ölabweisende Wirkung des erfindungsgemäßen Mittels wird nach der Tropfenfallmethode gemessen, wobei n-Heptan und Nujol oder Mischungen derselben in verschiedenen Mischungsverhältnissen gemäß Tabelle II angewandt werden. Der Tropfen wird während einer Zeitdauer von 3 min beobachtet und die Ergebnisse werden gemäß der Tabelle II bewertet.

Tabelle I

wasserabweisende Wirkung	Zustand
100	keine Benetzung der Oberfläche
90	geringe Benetzung der Oberfläche
80	sichtbare Benetzung der Oberfläche
70	teilweise Benetzung der Oberfläche
50	volle Benetzung der Oberfläche
0	vollständige Benetzung beider Oberflächen

Tabelle II

ölabweisende Wirkung	Zusammensetzung n-Heptan (Vol.-%)	Nujol (Vol.-%)
150	100	0
140	90	10
130	80	20
120	70	30
110	60	40
100	50	50
90	40	60
80	30	70
70	20	80
60	10	90
50	0	100
0	100 % Nujol wird nicht gehalten	

Bei den folgenden Beispielen betragen einige Zahlen das (+), was einen etwas höheren Wert anzeigt.

Die schmutzabweisende Wirkung wird folgendermaßen festgestellt: Das mit dem Mittel behandelte Textilmaterial wird auf ein horizontal liegendes Löschpapier gelegt und 5 Tropfen altes Motoröl (nach 4000 km, aus einem kleinen Automobil) vom Typ SAE 20W-40 werden auf den Stoff fallengelassen. Danach wird der Textilstoff mit einer Polyäthylenfolie bedeckt und ein Gewicht von 2 kg wird während 60 sec auf die Folie gestellt. Danach werden das Gewicht und die Polyäthylenfolie entfernt und das überschüssige Öl wird abgewischt. Danach wird der Stoff 1 h so gelassen. Sodann wird die Testprobe mit Ballast-Textilstoffen vermischt (bis zu einem Gesamtgewicht von 1 kg) und die Mischung wird während 10 min bei 50 °C in einer elektrischen Waschmaschine mit 60 g Natriumalkylbenzolsulfonat in einem Bad von 35 l gewaschen. Die gewaschenen Textilmaterialien werden mit Wasser gespült und durch Luft getrocknet.

Die getrocknete Testprobe wird anhand einer Standard-Werte-Skala gemäß Tabelle III bewertet. Diese Methode entspricht der ASTCC-Testmethode 130-1970.


Tabelle III

Schmutzabweisende Wirkung

Bewertung	Beobachtung
1,0	starker Fleck
2,0	sichtbarer Fleck
3,0	leicht sichtbarer Fleck
4,0	fast unsichtbarer Fleck
5,0	kein Fleck

Herstellung des Copolymeren

Im folgenden soll ein Beispiel für die Herstellung des Copolymeren aus einem Fluoralkyl-Monomeren und aus Acrylnitril und aus der Verbindung der Formel $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{CH}_3$ durch Emulsionspolymerisation erläutert werden. In einen 1 l-Vierhalskolben, welcher mit einem Quecksilberthermometer und einem Rührer mit mondformigen Schaufeln aus Polytetrafluoräthylen ausgerüstet ist, werden 80 g $\text{CH}_2 = \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_7\text{CF}_3$, 40 g Acrylnitril, 30 g $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_9\text{CH}_3$, 450 g von Sauerstoff befreites entsalztes Wasser, 100 g Aceton, 1,5 g Azoisobutylamidindihydrochlorid und 10 g

C_9H_{19} -- $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{20}\text{H}$ gegeben und das Ganze wird unter

einem Stickstoffgasstrom gerührt und emulgiert. Das Einleiten von Stickstoffgas wird während etwa 1 h fortgesetzt, um die Mischung zu reinigen. Die Mischung wird bei 60 °C während 20 h unter Rühren copolymerisiert. Die gaschromatographische Analyse des Produkts zeigt, eine Umwandlung des Fluoralkylmonomeren in das Copolymere von 99,6 % an. Die erhaltene stabile Latex-emulsion enthält 22,5 % des Copolymerfeststoffes. Eine Ele-

mentaranalyse des Copolymeren liefert für Fluor einen Analysenwert von 33,5 % (berechneter Wert 33,3 %). Die Intrinsic-Viskosität (inherente Viskosität) des Copolymeren (0,50 g/100 ml Benzotrifluorid) bei 30 °C beträgt 0,15.

Beispiel 1

Ein Copolymeres wird aus 60 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, 5 Gew.-% N-Methylolacrylamid und 35 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ hergestellt. Aus diesem Copolymeren wird eine Emulsion durch Verdünnung mit entsalztem Wasser hergestellt. Diese Emulsion enthält 0,5 Gew.-% Festkörper-Copolymeres. Ein Textilmaterial aus 35 % Baumwolle und 65 % Polyester wird als Testprobe verwendet. Diese wird in die Emulsion während 1 min eingetaucht und danach zwischen Gummirollen bis zu einer Flüssigkeitsaufnahme von 80 % ausgequetscht. Die so behandelte Probe wird während 3 min bei 100 °C getrocknet und danach während 3 min auf 150 °C aufgeheizt. Die erhaltene Probe zeigt eine ölabweisende Wirkung von 100, eine wasserabweisende Wirkung von 70 und eine schmutzabweisende Wirkung mit dem Wert 4.

Beispiel 2

Ein Copolymeres wird aus 70 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, 10 Gew.-% Methylmethacrylat, 18 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{CH}_3$ und 2 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ hergestellt und danach mit entsalztem Wasser verdünnt, so daß eine Emulsion mit 0,5 Gew.-% Festkörper-Copolymerem gebildet wird. Eine Textilprobe aus 35 % Baumwolle und 65 % Polyester wird gemäß Beispiel 1 mit dem verdünnten Mittel behandelt. Hierbei ergibt sich eine ölabweisende Wirkung von 120, eine wasserabweisende Wirkung von 70 und eine schmutzabweisende Wirkung mit dem Wert 4.

Beispiel 3

Ein Copolymeres wird aus 60 Gew.-%
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, 15 Gew.-% Acrylnitril,
 23 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{CH}_3$ und 2 Gew.-%
 $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ hergestellt und mit entsalztem Wasser
 verdünnt, wobei eine Emulsion mit 0,5 Gew.-% Festkörper-
 Copolymerem gebildet wird. Ein Amundsen-Textilmaterial
 aus 100 % Polyester wird mit dem Mittel gemäß Beispiel 1 behan-
 delt. Die behandelte Probe zeigt eine ölabweisende Wirkung von
 130, eine wasserabweisende Wirkung von 80 und eine schmutz-
 abweisende Wirkung von 5.

Beispiel 4

Ein Copolymeres wird aus 70 Gew.-%
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, 10 Gew.-% Methacrylnitril,
 18 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$ und 2 Gew.-%
 Hydroxyäthylmethacrylat hergestellt. Dieses Copolymere wird
 mit entsalztem Wasser verdünnt, wobei sich eine Emulsion mit
 0,5 Gew.-% Copolymer-Festkörper bildet. Ein Tricot-Material
 aus Polyester wird gemäß Beispiel 1 mit diesem verdünnten
 Mittel behandelt. Die behandelte Probe zeigt eine ölabweisende
 Wirkung mit dem Wert 110^+ , eine wasserabweisende Wirkung des
 Wertes 80 und eine schmutzabweisende Wirkung des Wertes 5.

Beispiel 5

Ein Copolymeres wird aus 55 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OCOC}$
 $-(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 15 Gew.-% Acrylnitril, 25 Gew.-%
 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{14}\text{CH}_3$ und 5 Gew.-% Glycidyl-
 methacrylat hergestellt. Dieses Copolymere wird mit entsalz-
 tem Wasser verdünnt, wobei sich eine Emulsion mit 0,5 Gew.-%
 Copolymer-Festkörper bildet. Ein Material aus 35 % Baumwolle
 und 65 % Polyester wird gemäß Beispiel 1 mit diesem verdünnten
 Mittel behandelt. Das behandelte Material hat eine ölabweisende
 Wirkung von 110, eine wasserabweisende Wirkung von 70^+ und

eine schmutzabweisende Wirkung des Wertes 5.

Beispiel 6

Ein Copolymeres wird aus 60 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$, 12 Gew.-% Methacrylnitril, 15 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ und 10 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{4,5}\text{H}$ und 3 Gew.-% Hydroxyäthylmethacrylat hergestellt und das erhaltene Copolymeres wird mit entsalztem Wasser verdünnt, wobei ein öl- und abwasserabweisendes Mittel vom Emulsionstyp entsteht, welches 0,5 Gew.-% Festkörper-Copolymeres enthält. Eine Textilprobe aus 35 % Baumwolle und 65 % Polyester wird gemäß Beispiel 1 mit dem Mittel behandelt. Die behandelte Probe zeigt eine ölabweisende Wirkung von 110^+ , eine wasserabweisende Wirkung des Wertes 70^+ und eine schmutzabweisende Wirkung des Wertes 5.

Beispiel 7

Ein Copolymeres wird aus 65 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 18 Gew.-% Acrylnitril, 8 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{CH}_3$, 7 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{H}$ und 2 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ hergestellt und das erhaltene Copolymeres wird mit entsalztem Wasser verdünnt, wobei eine Emulsion mit 0,5 Gew.-% Feststoffgehalt gebildet wird. Eine Probe aus 35 % Baumwolle und 65 % Polyester wird gemäß Beispiel 1 unter Verwendung des verdünnten Mittels behandelt. Die behandelte Probe zeigt eine ölabweisende Wirkung von 120, eine wasserabweisende Wirkung von 70 und eine schmutzabweisende Wirkung von 5.

Vergleichsbeispiel 1

Dieses Vergleichsbeispiel zeigt, daß die schmutzabweisende Wirkung nicht verbessert werden kann, wenn die Menge an Polyoxyäthylenester der Methacrylsäure oder der Acrylsäure

zu gering ist. Ein Copolymeres wird aus 70 Gew.-%
 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{SO}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$, 26 Gew.-%
 Acrylnitril, 2 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COC}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{23}\text{CH}_3$ und
 2 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ hergestellt. Dieses Copolymeres
 wird mit entsalztem Wasser verdünnt, wobei ein öl- und wasser-
 abweisendes Mittel in Form einer Emulsion mit 0,5 Gew.-%
 Festkörper erhalten wird. Eine Testprobe aus 35 % Baumwolle
 und 65 % Polyester wird gemäß Beispiel 1 mit dem verdünnten
 Mittel behandelt. Die so behandelte Probe zeigt eine ölab-
 weisende Wirkung des Wertes 120, eine wasserabweisende Wirkung
 des Wertes 70 und eine schmutzabweisende Wirkung des Wertes 2.

Vergleichsbeispiel 2

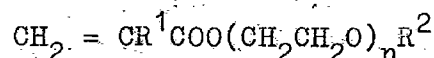
Ein Copolymeres wird aus 50 Gew.-% $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$,
 20 Gew.-% Acrylnitril, 23 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ und
 2 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{CHCONHCH}_2\text{OC}_4\text{H}_9$ hergestellt und dieses Copoly-
 mere wird mit entsalztem Wasser verdünnt, wobei ein öl- und
 wasserabweisendes Mittel in Form einer Emulsion mit 0,6 Gew.-%
 Festkörper erhalten wird. Eine Probe aus 35 % Baumwolle und
 65 % Polyester wird gemäß Beispiel 1 mit dem verdünnten
 Mittel behandelt. Die so behandelte Probe zeigt eine ölabwei-
 sende Wirkung des Wertes 100, sowie eine schmutzabweisende
 Wirkung des Wertes 2.

Beispiel 8

Ein Copolymeres wird aus 60 Gew.-% $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOCH}=\text{CH}_2$,
 15 Gew.-% Acrylnitril, 20 Gew.-% $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_9\text{CH}_3$
 und 5 Gew.-% Glycidylmethacrylat in Aceton hergestellt, wobei
 eine Lösung gebildet wird, welche 0,5 Gew.-% Festkörper ent-
 hält. Mit diesem Mittel wird eine Strickprobe aus 100 % Poly-
 ester besprüht bis zu einer Feuchtigkeitsaufnahme von
 80 %. Die besprühte Probe wird bei 100 °C während 3 min
 getrocknet. Sie zeigt danach eine ölabweisende Wirkung des
 Wertes 120, eine wasserabweisende Wirkung des Wertes 80 und
 eine schmutzabweisende Wirkung des Wertes 5.

P A T E N T A N S P R Ü C H E

(1) Schmutz-, öl- und wasserabweisendes Copolymeres, herstellbar durch Copolymerisation von mindestens 25 Gew.-% eines Fluoralkyl-Monomeren und 5 - 50 Gew.-% eines polymerisierbaren Acrylats oder Methacrylats der Formel



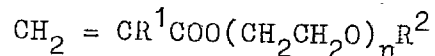
wobei R^1 und R^2 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe bedeuten und wobei n eine Zahl von 3 - 50 bedeutet.

2. Copolymeres nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zusätzliche 5 - 35 Gew.-% von Struktureinheiten des Acrylnitrils oder Methacrylnitrils.

3. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 oder 2, gekennzeichnet durch weniger als 50 Gew.-% Struktureinheiten eines der folgenden weiteren copolymerisierbaren Monomeren: Äthylen, Vinylacetat, Vinylfluorid, Vinylidenhalogenid, Styrol, α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, Acrylsäure, Alkylacrylat, Methacrylsäure, Alkylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Diacetonacrylamid, Methyloldiacetonacrylamid, N-Methylolacrylamid, Vinylalkyläther, Halogenvinylalkyläther, Vinylalkylketone, Butadien, Isopren, Chloropren, Glycidylacrylat, Maleinsäureanhydrid und Mischungen derselben.

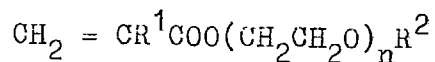
4. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 3, gekennzeichnet durch fluoralkylhaltige Struktureinheiten entsprechend einem Monomeren in Form eines ungesättigten Esters mit einer Perfluoralkylgruppe, einer Fluoralkylgruppe oder einer Chlorfluoralkylgruppe.

5. Copolymeres nach einem der Ansprüche 1 bis 4, gekennzeichnet durch Struktureinheiten einer Mischung von Polyäthylenoxid-Acrylsäure- oder Methacrylsäureestern der Formel



wobei die Durchschnittszahl n einen Wert im Bereich von 3 - 50 und vorzugsweise 4 - 25 hat.

6. Schmutz-, öl- und wasserabweisendes Mittel, gekennzeichnet durch einen Gehalt an einem Copolymeren, welches durch Copolymerisation von mindestens 25 Gew.-% eines Fluoralkyl-Monomeren, 5 - 50 Gew.-% eines polymerisierbaren Acrylats oder Methacrylats der Formel



wobei R^1 und R^2 Wasserstoffatome oder Methylgruppen bedeuten können und wobei n eine Zahl von 3 - 50 bedeutet und 0 - 35 Gew.-% Acrylnitril oder Methacrylnitril und 0 - 50 Gew.-% eines anderen copolymerisierbaren Monomeren herstellbar ist.